

15 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 196 15 991 A 1

21 Aktenzeichen: 196 15 991.1  
22 Anmeldetag: 9. 4. 96  
24 Offenlegungstag: 11. 12. 97

51 Int. Cl. 4:  
C 30 B 15/02  
C 30 B 15/30  
C 30 B 28/10  
// C 30 B 15/10, 29/08,  
29/08, H 01 L 31/18,  
G 21 K 1/08

DE 196 15 991 A 1

71 Anmelder:  
Forschungsverbund Berlin e.V., 12489 Berlin, DE  
74 Vertreter:  
K. Wolff und Kollegen, 10117 Berlin

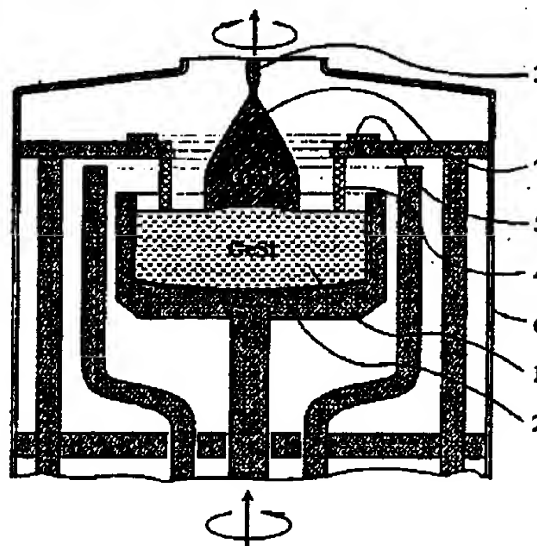
72 Erfinder:  
Abrosimov, Nikolai V., Dipl.-Phys. Dr.-Ing., 12681  
Berlin, DE; Thieme, Wolfgang, Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
10367 Berlin, DE; Rossolenko, Sergei N., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., 12489 Berlin, DE

86 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckchriften:

DE 28 21 481 C2  
DE 41 23 336 A1  
DE 37 01 811 A1  
EP 01 49 898 A2

54 Verfahren und Züchtungskammer zum Ziehen von Mischkristallen nach der Czochralski-Methode

57 Mischkristalle sollen über einen wesentlichen Teil der Ziehlänge mit einer vorgebbaren Zusammensetzung herstellbar sein.  
Hierzu wird ein Verfahren nach der Czochralski-Methode angegeben, bei dem die bereits zulaufende Schmelze (1) im Tiegel (2) aus mindestens einer Schmelzkomponente erzeugt und die zuzuführende Komponente in festem Zustand in der Züchtungskammer (3) oberhalb der Schmelze (1) fixiert wird. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts und Stabilisierung des Ziehprozesses wird die zuzuführende Komponente durch Anheben des Schmelztiegels (2) mit einer vorgebbaren Geschwindigkeit in die Schmelze (1) eingetaucht und von dieser kontinuierlich aufgelöst, wobei während des Eintauchens der zuzuführenden Komponente in die Schmelze (1) Schmelztiegel (2) und Keimkristall (3) gegenseitig zueinander rotieren und Eintauchgeschwindigkeit ( $V_{\text{Eintauch}}$ ) der zuzuführenden Komponente und Ziehgeschwindigkeit des wachsenden Mischkristalls (7) zueinander synchronisiert sind.



BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind dem vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 050/13

5/24

DE 196 15 991 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ziehen von Mischkristallen nach der Czochralski-Methode, bei dem zunächst in einem Tiegel eine Schmelze bereitgestellt wird, dann ein Keimkristall mit dieser Schmelze in Kontakt gebracht und nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit vorgegebener Ziehgeschwindigkeit senkrecht mit dem wachsenden Mischkristall aus der Schmelze gezogen wird und während des Züchtungsprozesses weitere Schmelzkomponenten zugeführt werden, sowie eine Züchtungskammer zur Ausführung des Verfahrens.

Die Entwicklung der modernen Mikro- und Optoelektronik hat in den letzten Jahren zu einem verstärkten Interesse an Halbleiter-Mischkristallen geführt. Insbesondere betrifft dies das Mischkristallsystem SiGe (Silizium-Germanium), das neuartige oder erheblich kostengünstigere Bauelemente für unterschiedliche Anwendungen verspricht. In der Regel werden die SiGe-Legierungen als Epitaxieschichten für Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>-Heterostrukturen eingesetzt. Daneben besteht Bedarf an möglichst perfekten massiven Einkristallen, z. B. als Substratmaterial für die Photovoltaik oder die Röntgenoptik (vgl. z. B. J. Schilz und V.N. Romanenko in J. Mat. Sci.: Materials in Electronics 6 (1995) 5, 265-279). Bei einigen Applikationen ist es von besonderer Bedeutung, daß dieses Materialsystem kompatibel ist zur etablierten Silizium-Technologie.

Das Mischkristallsystem SiGe weist ein ausgeprägtes Segregationsverhalten auf. Bei der Züchtung massiver SiGe-Kristalle führt diese Eigenschaft zu beträchtlichen Schwierigkeiten: Während des Wachstumsprozesses verarmt die höherschmelzende Komponente Silizium sehr schnell in der Schmelze, was zu einem markanten Gradienten der Zusammensetzung des Kristalls in Wachstumsrichtung führt. Die gewünschten Effekte basieren jedoch in der Regel auf Eigenschaften dieses Materialsystems, die nur bei einem ganz bestimmten Verhältnis der Komponenten Silizium und Germanium zum Tragen kommen. Um Kristalle mit einer gleichbleibenden Zusammensetzung über ihre Länge zu züchten, muß die Schmelze mit der dort verarmenden Komponente nachgespeist werden. Entsprechende Verfahren zur Nachchargierung sind u. a. aus der Siliziumzüchtung nach der Czochralski-Technik bekannt. So kann einer Si-Schmelze festes Vorrats-Silizium als Granulat zugeführt werden (vgl. z. B. DE-OS 28 21 481). Für die SiGe-Züchtung ist jedoch die genaue Dosierung schwierig, die Präparation des Granulats birgt ein hohes Verunreinigungsrisiko und der technische Aufwand zur Modifizierung der Züchtungsanlage ist beträchtlich.

Eine andere Möglichkeit ist die Nachchargierung mit geschmolzenem Vorratsmaterial, in Form von Si-Tröpfchen (vgl. z. B. SU PS 1.122.014). In einem separaten Behälter wird Silizium in bestimmten Zeitintervallen aufgeschmolzen und dem Tiegel zugegeben. Dieses Verfahren ist jedoch noch aufwendiger als das Nachchargieren mit Granulat und birgt ebenfalls ein hohes Verunreinigungsrisiko.

Der Stand der Technik, von dem die Erfindung ausgeht, ist von V.N. Romanenko in "Züchtung homogener Halbleiterkristalle" (Verlag Metallurgija, Moskau, 1966, S. 115) dargestellt. Speziell für die Züchtung von Mischkristallen wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Schmelze mit einem Vorratsstab gespeist wird, der in Zusammensetzung und Form dem zu züchtenden monokristallinen Mischkristall entspricht. In dem Maße,

wie der Einkristall wächst, wird dieser Vorratsstab in die Schmelze abgesenkt und dort aufgelöst. Mit diesem Verfahren läßt sich die Zufuhr der zweiten Komponente — als ein Bestandteil des Vorratsstabes neben der ersten Komponente — gut dosieren. Aber bereits die Herstellung der Vorratsstäbe ist sehr aufwendig und mit einem hohen Verunreinigungsrisiko verbunden. Weiterhin muß die Züchtungsanlage mit einer zusätzlichen Translationsmechanik versehen werden. Außerdem verursacht das Eintauchen des Vorratsstabes eine beträchtliche Verzerrung des Temperaturfeldes um den wachsenden Kristall.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zum Ziehen von Mischkristallen mittels kommerzieller Vorrichtungen zur Czochralski-Züchtung anzugeben, das eine vorgebbare Zusammensetzung des wachsenden Mischkristalls über einen wesentlichen Teil der Ziehlänge gewährleistet. Eine Züchtungskammer soll die Lösung dieser Aufgabe mit technologisch wenig aufwendigen Mitteln unterstützen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einem Verfahren der eingangs erwähnten Art die bereitzustellende Schmelze im Tiegel aus mindestens einer Schmelzkomponente erzeugt und die zuzuführende Komponente in festem Zustand in der Züchtungskammer oberhalb der Schmelze fixiert wird. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts und Stabilisierung des Ziehprozesses wird die zuzuführende Komponente durch Anheben des Schmelztiegels mit einer vorgebbaren Geschwindigkeit in die Schmelze eingetaucht und von dieser kontinuierlich aufgelöst, wobei während des Eintauchens der zuzuführenden Komponente in die Schmelze Schmelztiegel und Keimkristall gegensinnig zueinander rotieren und Eintauchgeschwindigkeit der zuzuführenden Komponente und Ziehgeschwindigkeit des wachsenden Mischkristalls zueinander synchronisiert sind.

Damit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die kontinuierliche Zuführung einer definierten Menge von festem Material der Komponente, die infolge der Segregation während des Wachstumsprozesses in der Schmelze verarmt, und gewährleistet die Züchtung von Mischkristallen mit vorgegebenen Anteilen der einzelnen Komponenten.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die bereitzustellende Schmelze aus beiden Komponenten des herzustellenden Mischkristalls erzeugt.

Die Eintauchgeschwindigkeit der zuzuführenden Komponente in die Schmelze wird in der erfindungsgemäßen Lösung über die Aufwärtsbewegung des Tiegels unter Berücksichtigung der Absenkung des Schmelzniveaus im Tiegel während des Züchtungsprozesses geregelt. Die vorgebbare Geschwindigkeit, mit der der Schmelztiegel an die oberhalb der Schmelze fixierte zuzuführende Komponente herangeführt wird, d. h. mit der diese Komponente in die Schmelze eintaucht, und die Drehung des Tiegels während des Eintauchprozesses ermöglichen, daß die Schmelze das Material der zuzuführenden Komponente intensiv umströmt und so die Anreicherung der Schmelze mit dieser Komponente sehr schnell erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beginnt also zunächst mit der Bereitstellung einer ein- oder zweikomponentigen Schmelze. Wird eine einkomponentige Schmelze verwendet, so weist diese in der Regel einen niedrigeren Schmelzpunkt auf als die zuzuführende. In die Schmelze wird ein Keimkristall des gleichen Materials eingetaucht. Wenn sich zwischen dem Keimkristall

und der Schmelze ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, beginnt das Ziehen des Einkristalls. Nach Stabilisierung des Züchtungsprozesses werden der Tiegel und der mit der Ziehgeschwindigkeit  $V_p$  gezogene Kristall synchron mit der Geschwindigkeit  $V_{st}$  aufwärts bewegt (wobei die Ziehgeschwindigkeit  $V_p$  auch weiter wirkt), so daß die zweite Komponente, in der Regel die Komponente mit dem höheren Schmelzpunkt, in die Schmelze eintaucht. Die Geschwindigkeit  $V_{st}$  bestimmt im weiteren Züchtungsverlauf die Geschwindigkeit, mit der das Material der zweiten Komponente in die Schmelze eintaucht und gelöst wird. Die Absenkung des Schmelzniveaus im Tiegel während des Züchtungsprozesses wird dadurch berücksichtigt, daß die Hubgeschwindigkeit des Tiegels  $V_{st}$  mit einer Geschwindigkeitskomponente überlagert wird, die dieser Absenkung entspricht. Die Koordinierung der verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt in Abhängigkeit von Vorgaben und weiteren Parametern des Züchtungsprozesses (insbesondere die Eintauch- bzw. Lösungsgeschwindigkeit der zuzuführenden Komponente) mit Hilfe eines Rechnerprogramms.

In der Züchtungskammer zum Ziehen von Mischkristallen nach der Czochralski-Methode, die aus einem Tiegel, in dem sich eine mindestens einkomponentige Schmelze befindet, sowie aus Mitteln zur Zuführung mindestens einer weiteren Komponente und einem rotierenden Keimkristall, besteht, ist erfindungsgemäß die weitere, zuzuführende Komponente als festes Material räumlich fixiert in der Züchtungskammer angeordnet und der Schmelztiegel derart höhenverstellbar ausgebildet, daß diese Komponente mit einer vorgebbaren Geschwindigkeit in die Schmelze eintaucht, und sind die Antriebe für Schmelztiegel und Keimkristall für gegenseitige Rotation derselben ausgebildet.

In einer Ausführungsform ist das feste Material in Form mehrerer dünner Stäbe ausgebildet, die konzentrisch um die Symmetriachse des Schmelztiegels angeordnet sind. Durch den Stabquerschnitt, die Anzahl der Stäbe und durch die Eintauchgeschwindigkeit  $V_{st}$  kann präzise festgelegt werden, welche Menge der in Lösung gehenden zweiten Komponente der Schmelze zugeführt wird und demzufolge, welche Zusammensetzung die Schmelze nach einer bestimmten Anfangsphase aufweist.

Diese Anordnung der zuzuführenden zweiten Komponente gewährleistet ein nahezu rotationssymmetrisches Temperaturfeld in der Schmelze und im wachsenden einkristallinen Mischkristall.

In einer anderen Ausführungsform ist zur besseren Homogenisierung der Schmelze der Schmelztiegel in zwei konzentrische Räume unterteilt, die miteinander kommunizieren, wobei in dem äußeren Raum die zuzuführende weitere Schmelzkomponente angeordnet ist und sich im inneren Raum der Keimkristall mit wachsendem Mischkristall befindet. Die Unterteilung kann beispielsweise mittels eines im Schmelztiegel symmetrisch zur Tiegellachse angeordneten zusätzlichen Tiegels mit kleinen Öffnungen oder eines Ringkörpers realisiert werden.

Die Fixierung der zuzuführenden zweiten Komponente in der Kammer erfordert keine zusätzliche Durchführung und somit keinen zusätzlichen Platzbedarf. Somit ermöglicht die erfindungsgemäße Züchtungskammer mit nur geringem technischen Aufwand für die Anordnung der zuzuführenden festen Komponente in eine kommerzielle Czochralski-Ziehanlage die kontinuierliche Zuführung dieser in die Schmelze.

Die Erfindung wird in einem Ausführungsbeispiel anhand einer Zeichnung näher erläutert.

Dabei zeigt Fig. 1 eine schematische Darstellung der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung. Dargestellt ist hierbei die Züchtungskammer einer Vorrichtung zur Züchtung von Kristallen mittels Czochralski-Methode.

Die Züchtungskammer 6 enthält den Schmelztiegel 2 aus Quarz, in dem sich die Schmelze 1 befindet. Etwa 1 mm oberhalb der Schmelze 1 sind 12 Siliziumstäbe 4 mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 45 mm konzentrisch zur Ziehachse in einem Graphitring 5 befestigt. Der Graphitring seinerseits ist über Befestigungselemente mit der Züchtungskammer 6 verbunden. Die konzentrische Anordnung mehrerer Vorratsstäbe 4 erlaubt es, die zwangsläufige Verzerrung des Temperaturfeldes in der Schmelze vergleichsweise gering zu halten.

In die Schmelze 1, die anfangs aus reinem Germanium gebildet wird (für die Züchtung eines GeSi-Mischkristalls auf der Ge-reichen Seite des Phasendiagramms), wird ein Germanium-Keimkristall 3 eingetaucht. Nachdem sich zwischen der Ge-Schmelze 1 und dem Keimkristall 3 ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, beginnt der Züchtungsprozeß: der Keimkristall 3 wird mit der Ziehgeschwindigkeit  $V_p$  von der Schmelze 1 weggezogen. Dabei beginnt das Wachstum des Einkristalls 7. Nachdem sich diese Anfangsphase des Züchtungsprozesses stabilisiert hat, werden (unter Beibehaltung der Ziehgeschwindigkeit  $V_p$ ) Tiegel 2 und wachsender Kristall synchron mit der Geschwindigkeit  $V_{st}$  nach oben bewegt, so daß die Siliziumstäbe 4 in die Schmelze 1 eintauchen und das eingetauchte Silizium aufgelöst wird. Die Geschwindigkeit  $V_{st}$  bestimmt im weiteren, wieviel Silizium der Schmelze 1 zugeführt wird. Über einen Zeitraum von mehreren Stunden wird die erforderliche Zusammensetzung der Schmelze 1 eingestellt und dann während des weiteren Verlaufes der Züchtung eingehalten. Dieser Prozeß kann entsprechend der vorgegebenen Form des zu züchtenden Kristalls und seiner gewünschten Zusammensetzung mit Hilfe eines Computerprogramms gesteuert werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Ziehen von Mischkristallen nach der Czochralski-Methode, bei dem zunächst in einem Tiegel eine Schmelze bereitgestellt wird, dann ein Keimkristall mit dieser Schmelze in Kontakt gebracht und nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit vorgegebener Ziehgeschwindigkeit senkrecht mit dem wachsenden Mischkristall aus der Schmelze gezogen wird und während des Züchtungsprozesses mindestens eine Schmelzkomponente zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die bereitzustellende Schmelze (1) im Tiegel (2) aus mindestens einer Schmelzkomponente erzeugt wird, die zuzuführende Komponente in festem Zustand in der Züchtungskammer (6) oberhalb der Schmelze (1) fixiert wird, nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts und Stabilisierung des Ziehprozesses die zuzuführende Komponente durch Anheben des Schmelztiegels (2) mit einer vorgebbaren Geschwindigkeit in die Schmelze (1) eingetaucht und von dieser kontinuierlich aufgelöst wird, wobei während des Ein-

tauchens der zuzuführenden Komponente in die Schmelze (1) Schmelztiegel (2) und Keimkristall (3) gegenseitig zueinander rotieren und Eintauchgeschwindigkeit ( $V_{Si}$ ) der zuzuführenden Komponente und Ziehgeschwindigkeit des wachsenden Mischkristalls (7) zueinander synchronisiert sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bereitzustellende Schmelze (1) aus beiden Komponenten des herzustellenden Mischkristalls erzeugt wird.

3. Züchtungskammer zum Ziehen von Mischkristallen nach der Czochralski-Methode, die aus einem Tiegel, in dem sich eine mindestens einkomponentige Schmelze befindet, sowie aus Mitteln zur Zuführung mindestens einer weiteren Komponente und einem rotierenden Keimkristall besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Komponente als festes Material räumlich fixiert in der Züchtungskammer (6) angeordnet ist und der Schmelztiegel (2) derart höhenverstellbar ausgebildet ist, daß diese Komponente mit einer vorgebbaren Geschwindigkeit ( $V_{Si}$ ) in die Schmelze (1) eintaucht, und die Antriebe für Schmelztiegel (2) und Keimkristall (3) für gegenseitige Rotation derselben ausgebildet sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Material in Form mehrerer dünner Stäbe (4) ausgebildet ist, die konzentrisch um die Symmetrieachse des Schmelztiegels (2) angeordnet sind.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelztiegel (2) in zwei konzentrische Räume unterteilt ist, die miteinander kommunizieren, wobei in dem äußeren Raum die zuzuführende weitere Schmelzkomponente angeordnet ist und sich im inneren Raum der Keimkristall mit wachsendem Mischkristall befindet.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

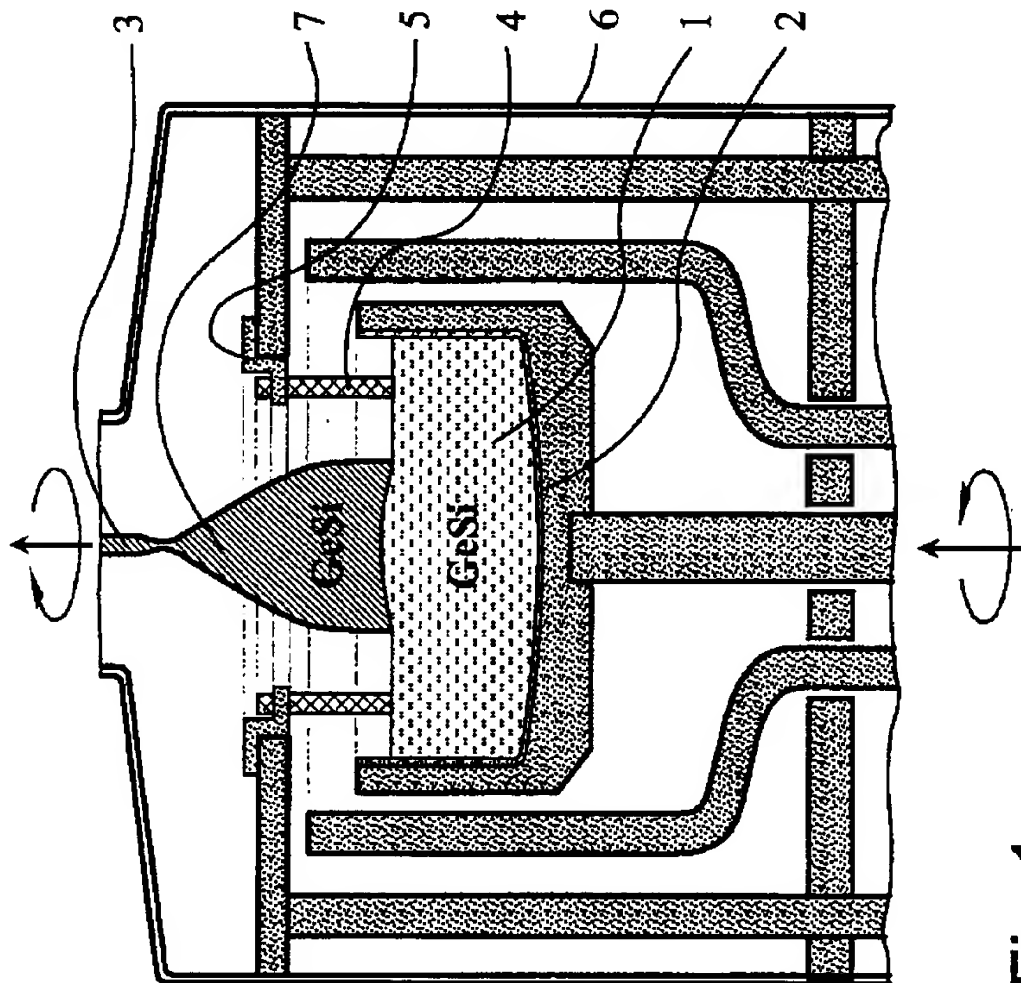


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY